

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05335005 A**

(43) Date of publication of application: **17.12.93**

(51) Int. Cl.

H01M 2/16
C08G 69/32

(21) Application number: **04141167**

(22) Date of filing: **02.06.92**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **YAMASHITA MASATAKA**
NAKANISHI KAZUHIKO

(54) SEPARATOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium ion battery which is free from violent spout of the electrolyte decomposition gas out of a battery vessel accompanied with particulates of the active material even in case it is, in charged state, placed on a hot plate or the like which is heated to 250°C approximately.

CONSTITUTION: A separator concerned consists of

aramid fiber as polymeride of all-aromatic polyamide and shaped in a paper-like sheet having air permeability, wherein the structure is such that synthetic pulp as polymeride of all- aromatic polyamide is dispersed in non-woven or woven fabric of aramid fibers or in voids therein. Otherwise, the separator may be a draughty film with a number of pores opened which consists of aramid resin as polymeride of all- aromatic polyamide.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-335005

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	P			
C 0 8 G 69/32				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-141167

(22)出願日 平成4年(1992)6月2日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 山下 正隆

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 中西 和彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 セパレータ

(57)【要約】

【構成】 全芳香族ポリアミドの重合体からなるセパレータ。本発明で使用するセパレータは、全芳香族ポリアミドの重合体であるアラミド繊維からなる不織布、織物、あるいは、全芳香族ポリアミドの重合体であるアラミド繊維の隙間に全芳香族ポリアミドの重合体である合成パルプが分散する構造の通気性のある紙様のシート、あるいは、全芳香族ポリアミドの重合体であるアラミド樹脂からなる微細な孔が多数開いた通気性のあるフィルム等である。

【効果】 上記の構成によれば、充電された状態で250℃程度に加熱されたホットプレート等へのせられたような場合でも、電池容器から活物質の微粒子等を伴って電解液の分解ガスを急激に噴出するということがないリチウムイオン電池を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全芳香族ポリアミドの重合体からなるセパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、セパレータに関する。特に、本発明は、リチウム、ナトリウム等の軽金属類のイオンを正極と負極の間のイオン電流のキャリアとする電池に使用されるセパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、非水系の電解液の電池において、電池外部から強制的に加熱された場合等には、安全弁が作動したとしても電池容器から電解液を噴出するばかりではなく、活物質の微粒子、セパレータの溶融物等を伴って電解液の分解ガスを噴出することがあり、これによって、その電池を使用している機器自体を破損し、周辺に物的なもしくは人的な被害を及ぼす危険性がある。

【0003】 現在、非水系電解液電池には、特開昭54-52157号公報、特開昭59-207230号公報等で開示されているようなセパレータが用いられている。このようなセパレータを用いた電池では、正極と負極が短絡して、電池の温度が上昇した場合にセパレータに開いた微細な孔が閉塞し、その結果電池内部のイオン電流を遮断し、その後の電池の温度の上昇を防止し、電池の爆発等を未然に防ぐことができる。さらに同等の効果を得ることを目的として、特開昭61-232560号公報、特開昭63-308866号公報、特開平1-258358号公報等で開示されているような融点の異なる二種類以上の樹脂を主構成材料とするセパレータを使用する非水系の電解液の電池が提案されている。

【0004】 例えば、特開昭55-136131号公報で開示されている正極活物質にリチウム複合酸化物を用いた非水系電解液電池、もしくは、特開昭62-90863号公報、特開昭63-299056号公報で開示されている非水系の電解液の電池、すなわち、正極活物質にリチウム複合酸化物を用い、負極活物質に炭素質材料を用いる非水系の電解液の電池において、本発明の構造を有する電池でなくとも、前述した特性を有するセパレータを使用すれば、電池内部もしくは外部の短絡によって電池の温度が上昇したとしても、電池容器から電解液が噴出するといった異常な事態に至ることはないということである。

【0005】 ところが、上記のようなセパレータと電極を用いた非水系電解液のリチウムイオン電池が充電された状態で、オープンの中に入れられたり、ホットプレートの上にのせられたりして、電池が外部から強制的に加熱されるような場合には、電池容器から電解液を噴出するばかりではなく、活物質の微粒子、セパレータの溶融物等を伴って電解液の分解ガスを急激に噴出することがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、電池が外部から強制的に加熱されるような場合でも、電池容器から活物質の微粒子、セパレータの溶融物等を伴って電解液の分解ガスを急激に噴出することがない、より安全な電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、全芳香族ポリアミドの重合体からなるセパレータである。本発明で使用するセパレータは、全芳香族ポリアミドの重合体であるアラミド繊維からなる不織布、織物、あるいは、全芳香族ポリアミドの重合体であるアラミド繊維の隙間に全芳香族ポリアミドの重合体である合成パルプが分散する構造の通気性のある紙様のシート、あるいは、全芳香族ポリアミドの重合体であるアラミド樹脂からなる微細な孔が多数開いた通気性のあるフィルム等である。

【0008】 当該セパレータを構成する全芳香族ポリアミドの重合体の分子構造は、特にメタ系、パラ系を問わない。また、アラミド繊維を当該セパレータの構成材料とする場合、長繊維であっても短繊維であっても差し支えない。さらに、全芳香族ポリアミドの重合体であるアラミド繊維の隙間に全芳香族ポリアミドの重合体である合成パルプが分散する紙様の構造を採る場合、当該アラミド繊維は、不織布、織物等の構造を構成してもよく、特に限定されるものではない。例えば、不織布、織物等の繊維の間に短繊維および合成パルプが分散する構造、不織布、織物等の繊維の間に合成パルプが分散する構造、単に短繊維の間に合成パルプが分散する紙のような構造であってもよい。この場合、機械的な強度の面からいえば、繊維としては長繊維を用いるほうが好ましく、短繊維の間に合成パルプが分散する紙のような構造では、繊維長はより長いほうが好ましい。

【0009】 また、不織布、織物、紙様のシート等をセパレータとして使用する場合には、製作時にセパレータを面内で部分的に点状もしくは線上に多数点、繊維、合成パルプを高温で加圧することで、機械的な強度をより高めることができる。ところで、電池のセパレータとして機能するためには、通気性のある微細な空隙を有することが必要であるが、例えば、全芳香族ポリアミドの重合体であるアラミド繊維の隙間に全芳香族ポリアミドの重合体である合成パルプが分散する紙様の構造を採る場合では、平均密度が 0.7 g/cm^3 を越えるようであると、ほとんど通気性がなくなり、正極と負極の間で連続的にイオンが移動することができなくなり、セパレータとしての使用に耐えない。

【0010】 一般的に知られているように、セパレータとしては、JIS-P-8117（ガーレ透気度法）に基づく透気度で、セパレータ1枚あたり 500 sec/cc を越えるようであると使用に耐えない。さらに、セパレータの厚さは薄ければ薄いほうがより好ましいが、通

常、10～200 μ m程度である。本発明のセパレータが使用される電池は、水系の電解液の電池、非水系の電解液の電池等に限定されるものではないが、一般的にエネルギー密度が高い非水系の電解液の電池に適用した場合に特に効果がある。その中でも、特に特開昭55-13613号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭63-299056号公報等で開示されているリチウムと遷移金属、さらに要すれば非遷移金属からなる複合化合物を正極とする非水系電解液二次電池であって、特に負極活物質として炭素系材質を使用した電池において、本発明のセパレータを使用する効果がある。

【0011】また、特開昭54-52157号公報、特開昭59-207230号公報等で開示されているようなセパレータを全芳香族ポリアミドの重合体からなるセパレータと併用し、正極と負極が電池の外部で短絡することが原因となって、電池温度が過度に上昇することを防止することができる。しかしながら、電池にPTC素子、電流フューズ、温度フューズ等を内蔵することも可能であるので、必ずしも、電池の温度が上昇した場合に、電池内部のイオン電流を遮断する機能をセパレータに必要とするわけではない。

【0012】

【作用】上記の構成によれば、電池が充電された状態でも、外部から異常に加熱されたような場合でも、電池容器から活物質の微粒子等を伴って電解液の分解ガスを急激に噴出するということが起こりにくい電池を提供できる。

【0013】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明するために実施例を示す。正極は、活物質LiCoO₂にたいして、5%の炭素系導電性フィラーを加えてなるコンパウンドに、ポリビニリデンフルオライドの5%DMF溶液を加えて懸濁液とし、これをアルミニウム箔の片面に均一に塗布して作成した。塗膜の厚さは116 μ mである。このようにして作成した2枚の正極を金属箔面を重ね合わせ、232 μ mの1枚の正極箔のごとく使用する。

【0014】負極は、活物質として真比重2.3の炭素質材料を平均粒径10 μ m前後に粉砕したものに、ポリビニリデンフルオライドの5%DMF溶液を同量加えて懸濁液とし、これをニッケル箔あるいは銅箔の片面に均一に塗布して作成した。塗膜の厚さは139 μ mである。このようにして作成した2枚の負極を金属箔を重ね合わせ、278 μ mの1枚の正極箔のごとく使用する。

【0015】上記正極と負極とセパレータにより電極体を構成するが、電極体は帯状の正極と負極の間にセパレータを介在させて、太軸の巻軸で捲回して中空部の大きい円筒型のスパイラル構造のコイルを形成した後に押し潰して扁平な長円形の断面のスパイラル構造のコイルを成型する。この電極体を14mm×41mm×66mmの扁平な形状の電池外装容器に収納し、電解液として電解質LiBF₄を1Mol/lプロピレンカーボネイト

とγ-ブチラクトンの1:1の混合溶媒に溶かし込んだ溶液を使用して電池を作成する。

【0016】

【実施例1】セパレータとして、例えば、全芳香族ポリアミドの重合体であるアラミド繊維の隙間に全芳香族ポリアミドの重合体である合成パルプが分散する構造の通気性のある紙様のシートであるDUPONT社製のノーメックス紙タイプ411（公称厚み5mils，目付量39g/m²，乾燥時の平均密度0.28g/cm³）を使用して、前述のようにして電池を製作すると、約2000mAhの放電容量を有するリチウムイオン電池ができる。

【0017】この電池を開放電圧4.2Vに充電した状態で、250℃程度に加熱されたホットプレートに電池容器とホットプレートの接触面積が最大になるようにのせると、約10分経過後に電池容器が少し膨れ、変形するもののガス等の噴出はなく、その後1時間経過しても全く外観上の変化は認められない。なお、電池の安全弁の耐圧は約20kg/cm²に設定してある。

【0018】ところが、DUPONT社製のノーメックス紙タイプ410（公称厚み2mils，目付量40g/m²，乾燥時の平均密度0.72g/cm³）は殆ど通気性がなく、セパレータとして、前述のように電池を製作しても、全く充放電ができず、電池用のセパレータとしては使用に耐えない。

【0019】

【比較例1】実施例1と放電容量を2000mAhに揃えるために、目付量30g/m²のポリプロピレンの不織布と膜厚35 μ m、気孔率60%のポリエチレンの微多孔膜を重ね合わせ、セパレータとして使用して、前述のごとく電池を製作する。この電池を開放電圧4.2Vに充電した状態で、250℃程度に加熱されたホットプレートに電池容器とホットプレートの接触面積が最大になるようにのせると、約10分経過後に安全弁から活物質の微粒子等を伴って電解液の分解ガスを噴出し、電池容器が変形する。

【0020】なお、電池の安全弁の耐圧は約20kg/cm²に設定してある。

【0021】

【比較例2】膜厚35 μ m、気孔率60%のポリエチレンの微多孔膜を、セパレータとして使用して、前述のごとく電池を製作すると、約3000mAhの放電容量を有するリチウムイオン電池ができる。この電池を開放電圧4.2Vに充電した状態で、250℃程度に加熱されたホットプレートに電池容器とホットプレートの接触面積が最大になるようにのせると、約10分経過後に安全弁から活物質の微粒子等を伴って電解液の分解ガスを噴出し、電池容器が変形する。

【0022】なお、電池の安全弁の耐圧は約20kg/cm²に設定してある。

【0023】

【比較例3】膜厚 $25\mu\text{m}$ 、気孔率65%のポリプロピレンの微多孔膜を、セパレータとして使用して、前述のごとく電池を製作すると、約 3000mAh の放電容量を有するリチウムイオン電池ができる。この電池を開放電圧 4.2V に充電した状態で、 250°C 程度に加熱されたホットプレートに電池容器とホットプレートの接触面積が最大になるようにのせると、約10分経過後に安全弁から活物質の微粒子等を伴って電解液の分解ガスを

噴出し、電池容器が変形する。

【0024】なお、電池の安全弁の耐圧は約 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ に設定してある。

【0025】

【発明の効果】上記の構成によれば、充電された状態で 250°C 程度に加熱されたホットプレート等にのせられたような場合でも、電池容器から活物質の微粒子等を伴って電解液の分解ガスを急激に噴出するということがない電池を提供できる。